

**Patent number:** JP2000251534  
**Publication date:** 2000-09-14  
**Inventor:** YAMADA IKIKO; ADACHI KAZUNORI; AKIKUSA JUN; KOMADA KIICHI  
**Applicant:** MITSUBISHI MATERIALS CORP  
**Classification:**  
**- International:** H01B1/08; B01D53/22; C01G51/00; G01N27/409; H01M8/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19990049318 19990226  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2000251534**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To realize high oxide ion conductivity and lower electron conductivity in a wide temperature range to increase the ion transport rate that is the ratio of the both by constituting an oxide ion conductor by a rare earth gallate compound produced by use of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder or mixed powder of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with CoO.  
**SOLUTION:** A compound represented by the formula is obtained by baking a Co starting material with another component element oxide, and it has a perovskite crystal structure and desired characteristics (in the formula, Ln is either one or both of La and Nd; x=0.05-0.3; y=0-0.29; z=0.01-0.3; y+z=0.025-0.3). The optimum range of the value (z) is such that oxide ion conductivity is caused by the oxygen pore formed by including a divalent metal and a transition metal in A and B sites occupied by Ln and Sr, and Ga, Mg and Co, respectively, and the electric conductivity is increased by the increase of the ion conductivity. The oxide ion conductor may be formed of a mixture of this compound with at least one oxide of Ln, Sr, Ga, Mg and Co in which the X-ray diffraction angle peak with Cu-K $\alpha$  radiation source is within a specified range.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-251534  
(P2000-251534A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 B 1/08

H 0 1 B 1/08

4 D 0 0 6

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 53/22

4 G 0 4 8

C 0 1 G 51/00

C 0 1 G 51/00

A 5 G 3 0 1

G 0 1 N 27/409

H 0 1 M 8/02

K 5 H 0 2 6

H 0 1 M 8/02

G 0 1 N 27/58

A

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-49318

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(22) 出願日

平成11年2月26日 (1999.2.26)

(72) 発明者 山田 伊希子

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 足立 和則

埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100107755

弁理士 町野 毅

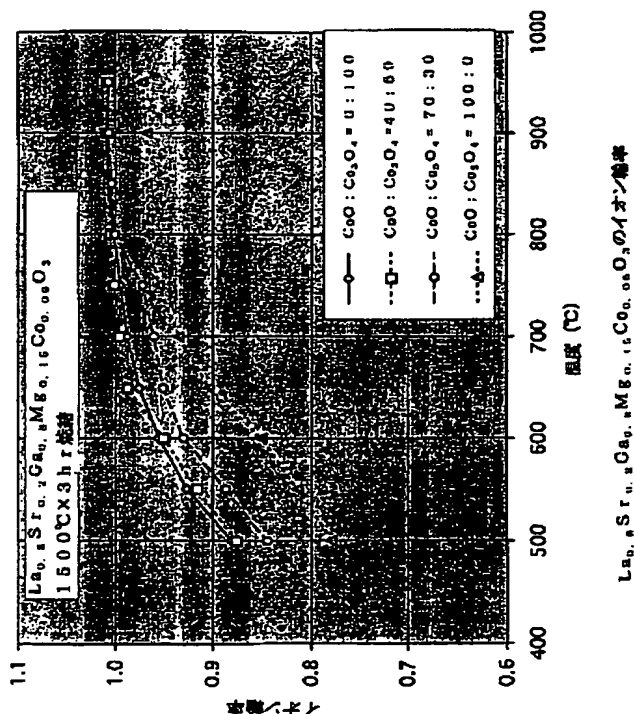
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物イオン伝導体とその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【課題】 原料として $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉または $\text{CoO}$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合粉を用いて作製された酸化物イオン伝導体とその製造方法並びにその用途を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) :  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-(y+z)}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  で示され、原料粉として、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉又は $\text{CoO}$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ との混合粉を用いて作製されたことを特徴とする酸化物イオン伝導体。式 (1) 中、 $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{Nd}$  の1種もしくは2種； $x=0.05\sim0.3$ ； $y=0\sim0.29$ ； $z=0.01\sim0.3$ ； $y+z=0.025\sim0.3$ 、とその製造方法並びにそれを用いた固体酸化燃料電池の固体電解質（但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ ）、および空気極（但し、 $z\geq 0.15$ ）、ガスセンサー（但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ ）、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜（但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ ）、ガス分離膜（ $z>0.15$ ）からなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)： $L_n1-xS_r xGa1-(y+z)Mg_yCo_zO_3$ で示され、原料として、 $Co_3O_4$ 粉又は $CoO$ と $Co_3O_4$ との混合粉を用いて作製されたことを特徴とする酸化物イオン伝導体。式(1)中、 $L_n=La$ 、 $Nd$ の内の1種または2種； $x=0.05\sim0.3$ ； $y=0\sim0.29$ ； $z=0.01\sim0.3$ ； $y+z=0.025\sim0.3$ 。

【請求項2】請求項1記載の酸化物イオン伝導体と、 $Cu-K\alpha$ を線源としたときにX線回折角 $2\theta$ の約 $30^\circ$ および約 $50^\circ$ にピークが現れる $L_n$ 、 $S_r$ 、 $Ga$ 、 $Mg$ 、 $Co$ の1または複数の元素の酸化物(但し、 $L_n=La$ 、 $Nd$ の内の1種又は2種)との混合物からなることを特徴とする酸化物イオン伝導体。

【請求項3】請求項1記載の酸化物イオン伝導体と、 $Cu-K\alpha$ を線源としたときにX線回折角 $2\theta$ の約 $30^\circ$ および約 $50^\circ$ にピークが現れる酸化物 $L_nS_rGa_3O_7$ (但し、 $L_n=La$ 、 $Nd$ の内の1種または2種)又は $L_nS_rGa(3-a-b)Mg_aCo_bO_7$ (但し、 $L_n=La$ 、 $Nd$ の内の1種又は2種； $a\neq 0$ 及び/又は $b\neq 0$ 、かつ $a+b<3$ )との混合物からなることを特徴とする酸化物イオン伝導体。

【請求項4】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の原料として、 $Co_3O_4$ 粉又は $CoO$ と $Co_3O_4$ との混合粉を用いて作製することを特徴とする酸化物イオン伝導体の製造方法。

【請求項5】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ )からなることを特徴とする固体酸化物燃料電池(SOFC)の固体電解質。

【請求項6】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z>0.15$ )を空気極に含むことを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項7】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ )を電解質とし、請求項1ないし3記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z>0.15$ )を空気極に含むことを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

【請求項8】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ )からなることを特徴とするガスセンサー。

【請求項9】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y\geq 0.025$ 、 $z\leq 0.15$ )からなることを特徴とする電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜。

【請求項10】請求項1ないし3のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z>0.15$ )からなることを特徴とするガス分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型構造をとる希土類ガレート系の新規な酸化物イオン伝導体とその製造方法に関する。また本発明の酸化物イオン伝導体は、燃料電池の固体電解質または空気極、酸素ガスセンサー等のガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ等の酸素分離膜、およびガス分離膜等として有用であり、これらにも関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】これまで、酸化物イオン伝導体の代表例は、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )に少量の $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 等の2価または3価の金属酸化物を固溶させた安定ジルコニアであったが、最近、安定ジルコニアより高い酸化物イオン導電性を示すペロブスカイト型構造の $LaGaO_3$ 系電解質が発見された。その中でも、例えば、 $La$ の一部を $Sr$ で、 $Ga$ の一部を $Mg$ と $Co$ で置換した( $La$ 、 $Sr$ )( $Ga$ 、 $Mg$ 、 $Co$ ) $O_3$ は、特に高いイオン導電性を示すことがすでに報告されている(第6回SOFC研究発表会要旨(204B)、第7回SOFC研究発表会要旨(209A)、FUELCELLSEMINERAbstracts(1998)P104-、442-)が、この電解質を製造する際、 $Co$ の原料としては $CoO$ 粉が用いられて来た。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述せる従来技術により、 $Co$ の原料として $CoO$ 粉を用いて製造した酸化物イオン伝導体である( $L_n$ 、 $Sr$ )( $Ga$ 、 $Mg$ 、 $Co$ ) $O_3$ は、高いイオン輸率(電気伝導度に対する酸化物イオン伝導度の割合)を示すが、最適組成である $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ であつても、 $900^\circ C$ で、最高値を示した後、降温にともないイオン輸率は低下し、低温域( $650^\circ C$ 以下)では $0.9$ より低くなる。例えば、酸化物イオン伝導体をSOFCの電解質として用いる場合、その電気伝導度とイオン輸率は、電池の性能を決定づける重大なポイントである。電池の発電性能を更に向上させ、低温( $600\sim 800^\circ C$ )での発電を可能にするためには、広い温度範囲でより酸化物イオン伝導性が高く、電子伝導性が低い電解質、つまり高いイオン輸率を示す酸化物イオン伝導体が強く求められている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記要望に答えるべく鋭意研究を押し進める中で、酸化物イオン伝導性が非常に高く、固体電解質材料として良好な新材料の $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$ を作製する際、 $Co$ の原料を $CoO$ 粉から $Co_3O_4$ 粉又は $CoO$ と $Co_3O_4$ との混合粉にすることで、低温領域を含む広い温度範囲で高い電気伝導度を保持したまま、これまで以上に高いイオン輸率をもつ(即ち、従来よりも酸化物イオン伝導性が高く、電子伝導性が低い)酸化物イオ

ン伝導体を得ることが出来るとの知見を得たのである  
(図1参照)。

【0005】本発明は、上記の如くして得られた知見に基づいて得られたものであって、

(1) 一般式(1) :  $L_n 1-x S_r x G_a 1-(y+z) M_g y C_{o2} O_3$  で示され、原料として、 $C_{o3} O_4$  粉又は  $C_{o} O$  と  $C_{o3} O_4$  との混合粉を用いて作製された酸化物イオン伝導体。式(1)中、 $L_n = L_a$ ,  $N_d$  の内の1種または2種 ;  $x = 0.05 \sim 0.3$  ;  $y = 0 \sim 0.29$  ;  $z = 0.01 \sim 0.3$  ;  $y + z = 0.025 \sim 0.3$ 、

(2) (1) 記載の酸化物イオン伝導体と、 $Cu-K\alpha$  を線源としたときにX線回折角  $2\theta$  の約  $30^\circ$  および約  $50^\circ$  にピークが現れる  $L_n$ ,  $S_r$ ,  $G_a$ ,  $M_g$ ,  $C_o$  の1または複数の元素の酸化物(但し、 $L_n = L_a$ ,  $N_d$  の内の1種又は2種)との混合物からなる酸化物イオン伝導体。

(3) (1) 記載の酸化物イオン伝導体と、 $Cu-K\alpha$  を線源としたときにX線回折角  $2\theta$  の約  $30^\circ$  および約  $50^\circ$  にピークが現れる酸化物  $L_n S_r G_a 3 O_7$  (但し、 $L_n = L_a$ ,  $N_d$  の内の1種または2種) 又は  $L_n S_r G_a (3-a-b) M_g a C_{ob} O_7$  (但し、 $L_n = L_a$ ,  $N_d$  の内の1種又は2種 ;  $a \neq 0$  及び/又は  $b \neq 0$ , かつ  $a + b < 3$ ) との混合物からなる酸化物イオン伝導体。

(4) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体の製造方法、

(5) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ ) からなる固体酸化物燃料電池の固体電解質、

(6) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z > 0.15$ ) を空気極に含む固体酸化物型燃料電池、

(7) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ ) を電解質とし、(1) ないし(3) 記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z > 0.15$ ) を空気極に含む固体酸化物型燃料電池、

(8) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ ) からなるガスセンサー、

(9) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ ) からなる電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜、

(10) (1) ないし(3)のいずれか1項に記載の酸化物イオン伝導体(但し、 $z > 0.15$ ) からなるガス分離膜、

に特徴を有するものである。

【0006】本発明において、「酸化物イオン伝導体」とは、実質的な酸化物イオン伝導性を示す電気伝導性材料を意味する。即ち、電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導度が占める狭義の酸化物イオン伝導体でなく、場

合により電子-酸化物イオン混合伝導体(または酸化物イオン混合伝導体)と呼ばれる電子伝導度と酸化物イオン伝導度の両方が大きな割合を占める材料も、本発明では酸化物イオン伝導性を示す材料として、酸化物イオン伝導体に含める。

【0007】電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導性が占める狭義の酸化物イオン伝導体の場合、イオン輸率(電気伝導度に占める酸化物イオン伝導度の割合)は好ましくは0.7以上であり、より好ましくは0.9以上である。一方、電子-イオン混合伝導体の場合には、イオン輸率は好ましくは0.1~0.7、より好ましくは0.2~0.6である。

【0008】本発明によれば、上記酸化物イオン伝導体を使用することにより、固体酸化物型燃料電池の電解質および空気極、ガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜、並びにガス濃度差を利用するガス分離膜も提供される。

【0009】

【本発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。上記一般式(1)でしめされる本発明の酸化物イオン伝導体は、ペロブスカイト型結晶構造を持ち、 $ABO_3$ で示されるペロブスカイト型結晶のAサイトを上記一般式の  $L_n$  原子と  $S_r$  原子が占め、そのBサイトを残りの  $G_a$  原子、 $M_g$  原子、および  $C_o$  原子が占めている。但し、 $Cu-K\alpha$  を線源としたときにX線回折角  $2\theta$  の約  $30^\circ$  約  $50^\circ$  にピークが現れる  $L_n$ ,  $S_r$ ,  $G_a$ ,  $M_g$ ,  $C_o$  の1種または複数の元素の酸化物、または  $L_n S_r G_a 3 O_7$ 、または一部  $L_n S_r G_a (3-a-b) M_g a C_{ob} O_7$  (但し、 $L_n = L_a$ ,  $N_d$  の内の1種又は2種、 $a \neq 0$  及び/又は  $b \neq 0$ , かつ  $a + b < 3$ ) で示される他相を含む2相構造を有する場合もある。

【0010】本来は、3価金属が占めるA、B両サイトの一部を2価金属(例えば、Aサイトを占める上記  $S_r$  原子、Bサイトを占める  $M_g$  原子)または遷移金属  $C_o$  が占めることにより、酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が生じる。従って、酸素原子数は、この酸素空孔の分だけ減少することになる。

【0011】即ち、上記一般式(1)では、酸素原子数が3であるかのように表示されているが、実際には酸素原子数は3以下である。一般式(1)における酸素空孔の数は最大で0.3であるので、正確な酸素原子数は2.7~3の範囲となる。但し、酸素空孔の数は添加原子( $S_r$ ,  $M_g$ ,  $C_o$ )の種類のみならず、温度、酸素分圧、添加原子の種類・量等によっても変動するため、正確に表示することは困難である。そのため、本発明のペロブスカイト型材料を示す化学式では、酸素原子比の数値を便宜上3として表示する。

【0012】上記一般式(1)において、 $L_n$  はランタノイド系希土類金属であり、Bは非遷移金属である。即

ち、本発明の酸化物イオン伝導体は、ランタノイド・ガレート ( $\text{LnGaO}_3$ ) を基本構造とし、これにアルカリ土類金属 (Sr)、非遷移金属 (Mg)、および遷移金属 (Co) の3種類の原子をドーピングした複合酸化物である。

【0013】本発明において、各サイトにおけるドーピング原子、即ち、AサイトにおけるSr原子の原子比

(x)、またBサイトにおけるMg原子+Co原子の合計原子比 ( $y+z$ ) が前述の範囲外になると、本発明の複合酸化物の電気伝導性が低下する。

【0014】本発明においては、一般式(1)で現される酸化物イオン伝導体に加え、Cu-K $\alpha$ を線源としたときにX線回折角  $2\theta$  の約  $30^\circ$  および約  $50^\circ$  にピークが現れるLn、Sr、Ga、Mg、Coの1または複数の元素の酸化物、或いは酸化物  $\text{LnSrGa}_3\text{O}_7$  又は  $\text{LnSrGa}_{(3-a-b)}\text{Mg}_a\text{Co}_b\text{O}_7$  (但し、Ln=L a, Ndの内の1種又は2種、 $a \neq 0$  及び/又は  $b \neq 0$ 、かつ  $a+b < 3$ ) で表される第2相を含む混合物からなる酸化物イオン伝導体である場合もある。この場合も、電気伝導特性としては、一般式(1)で現される酸化物イオン伝導体の特性と何等変わりはない。

【0015】ところで、一般式(1)において、BサイトのCo原子については、Coの原子比であるz値が増大するほど、電気伝導性は高くなる。これは、Coが遷移金属であり、原子価の変動によりn型またはp型の電子性電気伝導性を発現し易いため、この原子が多くなるほど電子性電気伝導が増大して、電気伝導性が高くなるためである。それに伴って、酸化物イオン伝導性の割合(イオン輸率)が低下する。

【0016】また、z値が0.15以下の複合酸化物であれば、イオン輸率が0.7以上となり、特にz値が0.10以下であるとイオン輸率は0.9以上と高く、前述した狭義の酸化物イオン伝導体として機能することが判っている。但し、この場合はBサイトに非遷移金属であるMg原子がある程度含まれていないと、電子性電気伝導の寄与割合を0.3以下に維持できない。このような材料は、後述するように、固体酸化物型燃料電池の電解質、ガスセンサー、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜等として有用である。

【0017】一方、z値が0.15を超えると、イオン輸率が0.7以下に下がって、電子-イオン混合伝導体として機能するようになる。前述したように、このような材料も本発明では酸化物イオン伝導体の中に含める。これらは、酸化物イオン伝導体として十分に機能し、前述したように伝導性は最も高くなる。このような混合伝導体は、後述するように、固体酸化物型燃料電池の空気極またはガス分離膜に有用である。

【0018】上記一般式(1)において好ましい組成はつぎの通りである。 $x=0.10 \sim 0.25$ 、特に0.17 $\sim$ 0.22、 $y=0 \sim 0.17$ 、特に、0.09 $\sim$

0.13、 $y+z=0.10 \sim 0.25$ 、特に、0.15 $\sim$ 0.20。

【0019】z値は、高い酸化物イオン伝導性(イオン輸率が0.7以上、好ましくは0.9以上)を持つ狭義の意味での酸化物イオン伝導体として機能させる場合、 $y \geq 0.025$ 、かつ  $z=0.02 \sim 0.15$ 、特に  $0.07 \sim 0.10$  であることが好ましい。一方、電子-イオン混合伝導体として機能させたい場合には、 $z$  は  $0.15 < z \leq 0.3$  であり、好ましくは  $0.15 < z \leq 0.25$  である。

【0020】本発明の酸化物イオン伝導体は、成分元素の各酸化物の粉末、CoについてはCo、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉またはCoOと $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合粉を所定の配合割合で良く混合した混合物を適宜手段で成形し、焼成して焼結させることにより製造することが出来る。原料粉末としては、酸化物以外に、焼成中に熱分解して酸化物になる前駆物質(例えば、炭酸塩、カルボン酸等)も使用できる。焼結のための焼成温度は  $1200^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $1300^\circ\text{C}$  以上であり、焼成時間は数時間ないし数十時間である。焼成時間を短縮するため、原料混合物を焼成温度より低温で予備焼成してもよい。この予備焼成は、例えば、 $500 \sim 1300^\circ\text{C}$  で1 $\sim$ 10時間程度加熱することにより実施できる。予備焼成した混合物を必要があれば粉碎した後、成形し、最終的に焼結させる。成形は、一軸圧縮成形、静水圧プレス、押し出し成形、テープキャスト成形等の適宜の粉体成形手段を採用できる。予備焼結も含めて焼成雰囲気は、空気等の酸化雰囲気か不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0021】本発明の酸化物イオン伝導体のうち、y値が0.025以上で、かつz値が0.15以下のものは、電気伝導性において酸化物イオン伝導性が支配的(即ち、イオン輸率が0.7以上)であり、上記の狭義の酸化物イオン伝導体となる。この材料は、従来使用されてきた各種の酸化物イオン伝導体の用途(例えば、固体酸化物型燃料電池の電解質、ガスセンサー)に利用できる。本発明のこの種の酸化物イオン伝導体は、酸化物イオン伝導性が高く、低温でも作動可能であることから、より性能の優れた製品を与えるものと期待される。

【0022】酸化物イオン伝導体の応用分野は広範囲に及んでいるが、重要な用途の1つが固体酸化物型(固体電解質型)燃料電池(SOFC)の電解質である。SOFCの構造は特に制限されず、円筒型でも平板型でもよく[図3(a)、(b)参照]また平板型の場合はスタック型と一体焼結型(モノリス型)のいずれでもよい。いずれの場合も、電解質層を空気極と燃料極とで挟んだ3層の積層体(電解質層は片面が空気極層に、他面が燃料極層に接する)が基本セル構造になる。電解質層はガス不透過性であり、空気極と燃料極の各層は、ガスが通過できるように多孔質である。円筒型の場合には、円筒の内部と外部に分けて燃料ガス(例えば、水素)と空気

(または酸素)が別々に供給され、多数の円筒型セルがその外面の一部に設けたインターコネクタを介して接続される。平板型の場合には、燃料ガスと空気を別々に供給できる流路を設けた概ね平板型のインターコネクタを利用してガスが供給される。このインターコネクタを上記の3層の積層構造からなる平板型セルと交互に積み重ねて多層化される。

【0023】現時点で最も開発が進んでいるSOFCは、 $Y_2O_3$ 安定化ジルコニア(YSZ)の薄膜を電解質とし、カソードには電子性電気伝導性を示すペロブスカイト型材料(例えば、Sr含有LaMnO<sub>3</sub>)、アノードにはNi等の金属またはNi-YSZなどのサーメットを用いた電池構成をとる。YSZの伝導性が低温では低いことと、1000℃付近では排ガスの熱を利用したタービン発電機の運転を行うコージェネレーションによる発電効率の増大が可能となることから、YSZを電解質とするSOFCは、1000℃前後の高温で作動させるように設計されている。

【0024】SOFCは電解質の抵抗損による電圧降下が大きく、薄膜ほど高出力が得られる。そのため、電解質のYSZは30~50μm程度の薄膜で使用されている。しかし、それでもなおYSZの酸化物イオン伝導度が小さいため、実用上十分な性能を得るために約1000℃に加熱する必要がある。膜厚30μmの薄膜YSZで作動温度1000℃における実用的な出力密度は、0.35W/cm<sup>2</sup>程度と報告されている。これより電池の出力を高くするか、作動温度を低くするために、数μmないし10μm程度と言う薄さのYSZ薄膜を使用した実験例が報告されているが、このような薄膜では電解質に求められるガス不透過性が不確実となり、信頼性の面で望ましくない。

【0025】本発明のペロブスカイト型酸化物からなる狭義の酸化物イオン伝導体は、YSZより酸化物イオン伝導性が非常に高いものを得ることが出来るので、例えば厚さ0.5mm(=500μm)という焼結法で可能な厚膜の電解質を用いてSOFCを構成した場合でも、上記YSZ薄膜より高い出力を得ることができる。この場合の最大出力密度は、Co原子の原子比によっても異なるが、30μm厚のYSZ薄膜をも用いたSOFCと比べて作動温度800℃では数倍(例えば、3倍以上)も大きくなる。或いは、厚さ30μmの薄膜で用いれば、600℃ないし700℃という低温において、同じ30μm厚のYSZ膜が1000℃で発揮する以上の出力密度を得ることができる。

【0026】前述したように、本発明の複合酸化物は、YSZに比べて酸化物イオン伝導性が非常に高いため、電解質を厚くして、例えば0.5mm程度の焼結体から製造することが可能となるため、機械的強度、寿命が大幅に向上し、しかもYSZを電解質とする場合より最大出力密度の非常に高いSOFCを製造することができ

る。

【0027】酸化物イオン伝導体の現時点での最も大きい用途は酸素センサーであり、自動車の空燃比制御に大量に使用されているほか、製鋼等の工業プロセスの制御にも利用されている。この酸素センサーは固体電解質酸素センサーと呼ばれ、酸素濃淡電池の原理により酸素濃度を測定するものである。即ち、酸化物イオン伝導体からなる材料の両端に酸素ガス分圧の差があると、材料内部に酸化物イオンが拡散して酸素濃淡電池を構成するため、両端に電極をつけて起電力を測定することにより酸素分圧を測定することが可能となる。固体電解質酸素センサーは、酸素ガス以外にSO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>といった酸素含有ガスのセンサーとしても利用できる。

【0028】YSZからなる酸素センサーは、比較的安価ではあるが、低温では酸化物イオン伝導性が低下するため、600℃以上の高温でしかセンサーとして使用できず、用途が制限されていた。これに対し、酸化物イオン伝導性が支配的な本発明の複合酸化物イオン伝導体( $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ )は、非常に高い酸化物イオン伝導性を示すので、ガスセンサー、特に酸素センサーとして有用であり、低温でも酸化物イオン伝導性が高いことから600℃以下でも十分に使用可能なガスセンサーとなる。

【0029】酸化物イオン伝導性が支配的である本発明の複合酸化物イオン伝導体( $y \geq 0.025$ ,  $z \leq 0.15$ )は、電気化学的酸素ポンプ用酸素分離膜としても使用できる。酸化物イオン伝導体からなる分離膜の両端に電位差を与えると、内部を酸化物イオンが移動して電流が流れ、酸素が片側の面から反対側の面に1方向にながれるようになる。これが酸素ポンプである。たとえば、空気を流すと、反対側の面から酸素が富化された空気が得られるので、酸素分離膜として利用されている。

【0030】このような酸素分離膜は、例えば軍事用航空機やヘリコプターなどで、周囲の希薄空気から酸素富化空気を作るのに利用されている。医療用酸素ポンプの代替品としても応用可能性があると考えられる。また、電子-イオン混合伝導性(即ち、イオン輸率が0.7以下)を示す本発明のペロブスカイト型酸化物イオン伝導体( $z > 0.15$ )は、酸素に電子を付与するイオン化触媒として機能し、集電体として機能するのに必要な電子伝導性と酸化物イオンを電解質に送りこむための酸化物イオン伝導体として機能するのに十分な酸化物イオン伝導性の両方を示すので、前述したSOFCの空気極の材料に適しており、空気極の少なくとも一部を、この材料から構成することが好ましい。

【0031】電子-イオン混合伝導性を示す本発明の酸化物イオン伝導体( $z > 0.15$ )は、ガス濃度差を利用するガス分離膜としても利用できる。ガス分離膜の場合には、膜の両側に外部から電位差を与える必要はなく、分離膜の両側のガス中の酸素濃度差が分離の駆動力

となる。この酸素濃度差により、酸化物イオンが高濃度側から低濃度側に流れ、この流れを電氣的に補償するために電子が逆方向に流れる。従って、酸化物イオン伝導性と一緒にある程度の電子性電気伝導もないと（即ち、電子-イオン混合伝導体でない）電子が流れないために機能しなくなる。

【0032】このガス分離膜は、酸素ばかりでなく、例えば、水や $\text{NO}_x$ の分離にも使用できる。水の場合、分離膜の表面で酸化物イオンと水に分解すると、膜の両側で酸化物イオン濃度に差ができ、これが駆動力となって酸化物イオンの流れができ、水素は流れずに残るので、水から水素を製造することができる。 $\text{NO}_x$ の場合も、分解して $\text{NO}_x$ が無害化され、窒素と酸素に分離される。

【0033】その他、本発明の酸化物イオン伝導体は、電気化学的反応器や酸素同位体分離膜等にも利用可能である。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明する。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CoO}$ および $\text{Co}_3\text{O}_4$ の金属酸化物の各原料粉を用意し、 $\text{Co}$ については、 $\text{Co}:\text{Co}_3\text{O}_4$ の $\text{Co}$ のモル比が、0:100、40:60、70:30、100:0の混合粉を夫々原料として、他の原料粉と $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ を生ずる割合で配合し、夫々をよく混合した後、1000℃で6時間予備焼成した。この予備焼成した混合粉を粉砕し、静水圧プレスにより厚み0.5mm、直径15mmのディスク状に圧縮成形し、成形体を1500℃で3時間焼成して焼結させた。得られた焼結体の結晶構造をX線回折により調べたところ、いずれもペロブスカイト型結晶構造の相を有していた。ただし $\text{Cu-K}\alpha$ を線源としてX線回折を行ったところ、 $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ の $\text{Co}$ のモル比; 0:100の原料を用いた場合には、回折角 $2\theta$ が、約 $30^\circ$ および約 $50^\circ$ にピークが現れる化合物が確認された（図4）。

【0035】得られた焼結体の電気伝導性は、ディスク形の焼結体から切断した直方体試料に、電極となる白金ペーストを塗布した後、白金線を接続して950~1200℃で10分間焼き付け、任意の酸素分圧と温度に調整可能な装置内で、直流四端子法または交流二端子法で抵抗値を測定することにより求めた。酸素分圧の調整は、 $\text{O}_2-\text{N}_2$ ガスを用いて行った。イオン輸率の測定は、得られたディスク状焼結体に電極を焼き付けた試料の両端の雰囲気酸素分圧が、お互いに異なる既知の値にして酸素濃度電池を作製し、この電池の起電力を測定すると共に、同条件の理論起電力をネルンスト式から求め、起電力の測定値の理論起電力に対する比を求めた。

【0036】測定結果を図1および図2に示す。図1はイオン輸率、図2は酸素分圧が一定（ $10^{-5}\text{atm}$ ）

で、温度を変化させた場合の電気伝導度（伝導度のアレニウスプロット）。図2から、原料 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の配合による電気伝導度の相違は小さく、広い温度範囲でいずれも高い導伝率を示すことがわかる。一方、図1からは、原料粉 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含まない場合、650℃以下の低温において、イオン輸率が急激に低下し0.9以下の値となるのに対し、原料粉 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を含むものは、高いイオン輸率を保持していることがわかる。従って、低温でも高い導伝率を維持したまま、高いイオン輸率を示すという、優れた電気特性が可能となった。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、従来の代表的な酸化物イオン伝導体である安定化ジルコニアよりも酸化物イオン伝導性が高い $\text{Co}$ 含有ペロブスカイト型複合酸化物において、 $\text{Co}$ の原料として $\text{Co}_3\text{O}_4$ 粉または $\text{CoO}$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ との混合粉を使用したものは、酸化物イオン伝導度と電子伝導度の割合、即ちイオン輸率が高いのは勿論、低温においても高い電気伝導性を保持したまま、高いイオン輸率を示す。従って、電気伝導性が高く、かつ低温でもイオン輸率が0.9以上と高い狭義の酸化物イオン伝導体として有用な材料だけでなく、 $\text{Co}$ 含有量によって、イオン輸率を自由に制御することが出来ることから、電子-イオン混合伝導体として有用な材料も得られる。

【0038】特に、低温におけるイオン輸率が高い本発明の酸化物イオン伝導体は、広い温度範囲で使用でき、かつ酸素雰囲気から水素雰囲気に至る全ての酸素分圧下で高い酸化物イオン伝導性を示すので、固体酸化物型燃料電池の電解質、酸素センサー等のガスセンサー、および電気化学式酸素ポンプ用分離膜として有用であり、従来より高性能の製品を実現できる可能性がある。また、電子-イオン混合伝導性を示す本発明の酸化物イオン伝導体は、固体酸化物型燃料電池の空気極やガス濃度差を利用するガス分離膜として利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る $\text{Co}$ の原料として $\text{CoO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ の $\text{Co}$ のモル比を変化させて製造した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ なる組成を持つ複合酸化物からなるペロブスカイト型イオン伝導体の温度変化に応じたイオン輸率の変化を示すグラフである。

【図2】本発明に係る $\text{Ca}$ の原料として $\text{CoO}:\text{Co}_3\text{O}_4$ の $\text{Co}$ のモル比を変化させて製造した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ なる組成を持つ複合酸化物からなるペロブスカイト型イオン伝導体の温度変化に応じた電気伝導率の変化を示すグラフである。

【図3】SOF Cの基本セル構造の概略図。

【図4】本発明に係る $\text{Co}$ の原料として、 $\text{Co}:\text{Co}_3\text{O}_4$ の $\text{Co}$ のモル比を変化させて製造した $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ なる組成をもつ複合酸化物からなるイオン伝導体のX線回折（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）の

ピークを示すグラフである。

【符号の説明】

1 : 基体、

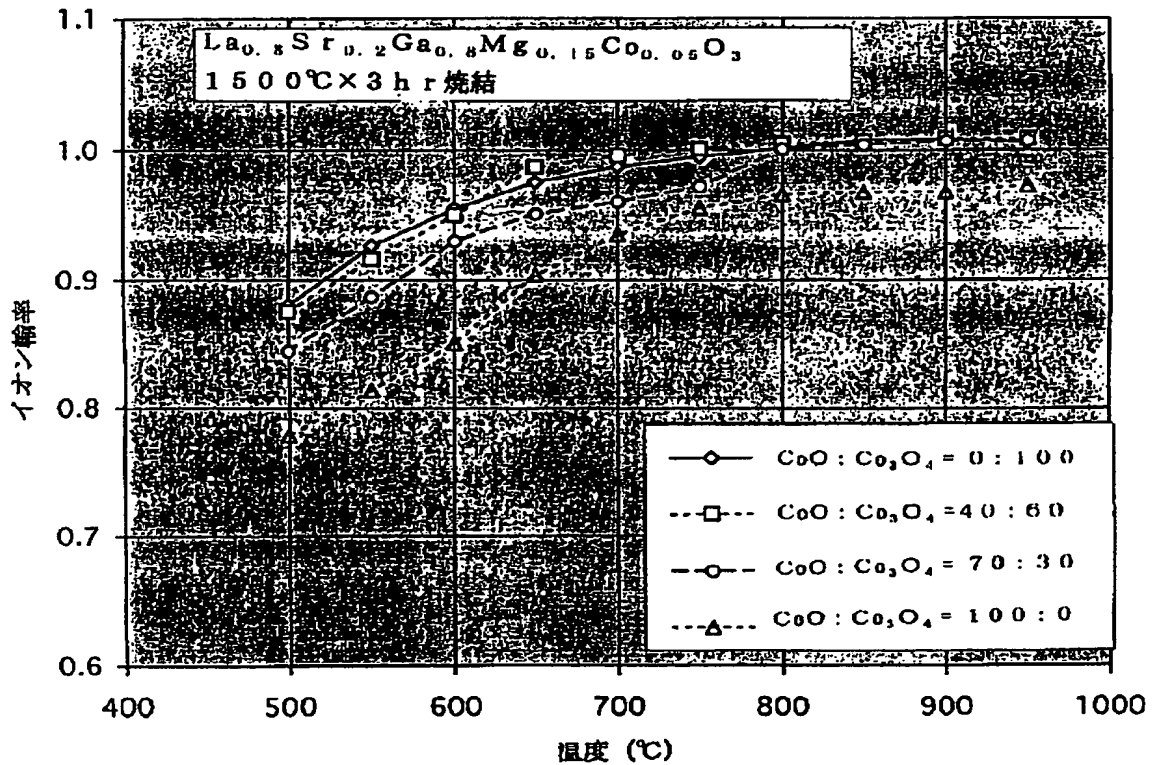
2 : 空気極層、

3 : 電解質層、

4 : 燃料極層、

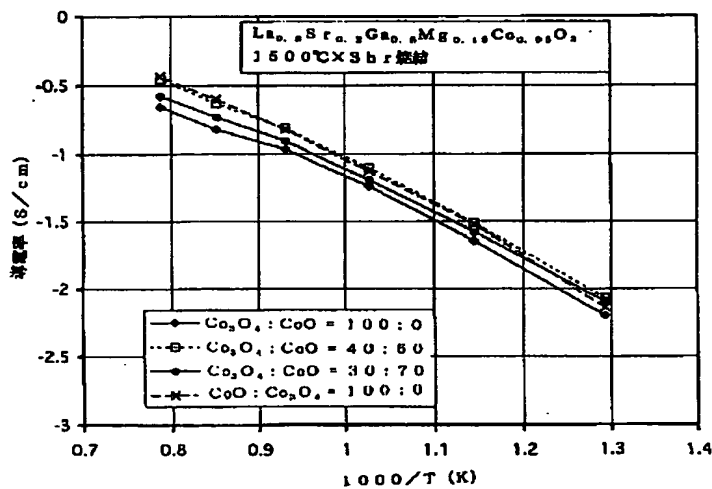
5 : インターコネクタ

【図1】



$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  のイオン伝導率

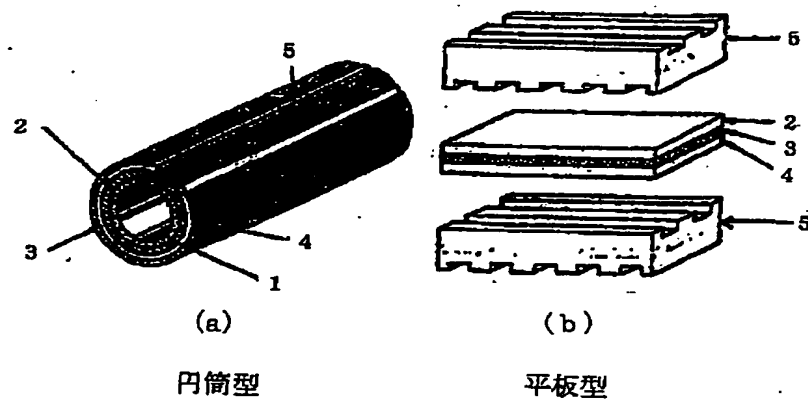
【図2】



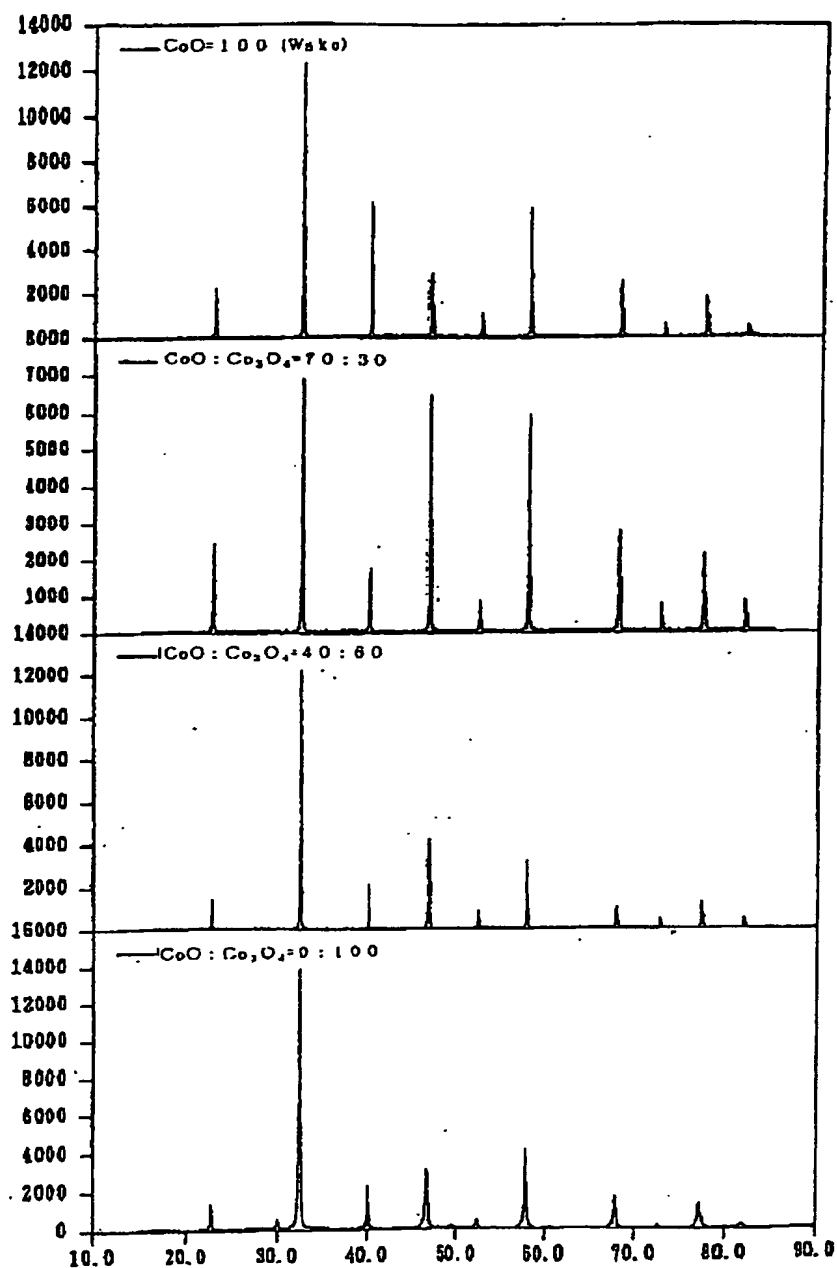
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$  の電気伝導率



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 秋草 順  
 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内  
 (72)発明者 駒田 紀一  
 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA31 MB07 MB17  
 MC03X NA39 NA50 PB17  
 PB19 PB62 PC71 PC80  
 4G048 AA05 AB01 AB06 AC04 AC06  
 AC08 AD08 AE05  
 5G301 CA02 CA30 CD01 CD10 CE01  
 5H026 AA06 BB08 CV01 CV02 EE12